

「電子・光子等の機能制御」

平成 11 年度採択研究代表者

中村 新男

(名古屋大学理工科学総合研究センター 教授)

「ナノサイズ構造制御金属・半金属材料の超高速光機能」

1. 研究実施の概要

本研究では、ナノサイズのヘテロ構造における金属と半金属の量子サイズ効果に着目し、希土類元素化合物の半金属と化合物半導体とのヘテロ構造の作製とその光磁気機能、磁気伝導機能の制御、および量子ナノ金属粒子と絶縁体の複合材料における量子化準位とフォトンの共鳴による非線形光学特性の制御を目指している。

半金属/半導体ヘテロ構造の研究では、超高真空対応の有機金属エピタキシャル装置の安定・効率的稼働および有機金属原料の合成と精製に関する研究に主として取り組んだ。新規に導入した成長装置の安定な運転条件と成長条件の最適化に進展があった。さらに、原料メーカーとの共同研究により、有機金属エピタキシャル成長に用いる新しい希土類原料の合成と精製に成功した。特に、これまで注意が払われていなかった希土類原料中に含まれる不純物酸素を取り除く精製法と原料の保存方法を確立して、高純度の Er 原料を得た。この原料を使用することにより、成長装置において安定で再現性の高い希土類原料供給が可能になった。基板面方位と ErP 成長層の形態との関係を調べ、InP/ErP/InP₃層構造成長の条件を検討した。さらに、InGaAs/InP 量子井戸構造を対象にして有機金属エピタキシャル成長におけるヘテロ界面の急峻性と成長条件の関係を断面STM観察により調べた。InGaAs から InP 成長に切り替わる界面で揺らぎが大きくなることがわかった。また、走査トンネル分光を用いたナノ構造と電子状態との相関を解明する手法の確立にも進展があった。

金属ナノ粒子の研究では、金ナノ粒子の作製と非線形光学特性に関する研究を行い、粒径 2nm の以下の微小な金ナノ粒子の液相における調製条件を検討した。また、金ナノ粒子の複合化について、液相吸着を利用してシリカ等への分散を試みた。さらに、線形および非線形光学応答に対する金属ナノ粒子間相互作用の効果を調べるために、SiO₂ キャップ層で覆われた金ナノ粒子膜を作製して光学応答を測定した。表面プラズモン共鳴と3次非線形感受率の虚部に対する粒子間双極子相互作用の効果を明らかにする研究を行った。

一方、金属/半金属ヘテロ構造の理論的研究を行い、半導体中の局所的攪乱の大きな不純物電子状態の計算、久保公式を用いた金属/半金属/金属接合の電流特性の計算、量子ドット系の電子状態とトンネル伝導の解析を行った。

2. 研究実施内容

2.1 ErP/InP および ErP/GaInP ヘテロ構造の作製とその構造・電子状態の研究

半金属/半導体ヘテロ構造の効率的かつ再現性のある作製を行うために、希土類原料の開発と有機金属エピタキシャル成長条件の最適化に関する研究を行った。

1) 超高真空対応有機金属エピタキシャル装置の改良

超高真空対応の有機金属エピタキシャル装置では、超高真空と水素雰囲気との両者の環境に対応する構造と素材が必要である。長期間の稼働によって発生した未知の問題点を種々改良し、安定、かつ効率的なヘテロ構造作製の条件を得た。

2) 新しい Er 原料の開発と精製法の確立

原料メーカーとの共同研究により、従来の有機金属原料 ($\text{Er}(\text{MeCp})_3$ 、 $\text{Er}(\text{DPM})_3$) に比べて、高い蒸気圧を持つ Er 原料の合成と精製に成功した。希土類原料としてはこれまで問題にされていなかった不純物酸素の含有量を大幅に減少させる精製法を確立した。ErP 成長および Er ドーピングのための原料として新規原料を用いた場合、 100°C 以下の原料温度で十分な蒸気圧が得られ、成長装置の配管内における凝集もなく再現性のよい原料供給が行われることがわかった。

3) ErP/InP、InP/ErP/InP ヘテロ構造の成長

InP(001)面の表面構造の評価にまで遡った実験と InP(001)面上の ErP 成長と形態を詳細に検討した。更に、ErP 面上の InP 成長の濡れ性と平坦性を明らかにするために、(111)B 面、および選択成長を利用したストライプ構造によって形成した(011)面、(0-11)面における ErP 層の成長形態を調べた。(111)B 面において平坦性のよい InP/ErP/InP 多層構造が得られることがわかった。

2.2 InGaAs/InP、InGaAs/GaAs ヘテロ構造の構造と電子状態の評価

1) InGaAs/InP 多重量子井戸の断面構造

超高真空中で劈開して得た量子井戸の断面構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察することに成功し、その界面の急峻性と有機金属気相エピタキシャル成長プロセスとの関係を調べた。

図1に示されるように $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 上に InP が成長する界面の揺らぎは約 4ML であるが、InP 上に $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ が成長する界面は極めて急峻であり、揺らぎは 1 ~ 2ML であることを原子レベルの界面観察により明らかにした。このような界面ゆらぎの非対称性は、As と P のイオン半径の違い、および成長表面での脱離速度や拡散速度の違いに起因することがわかった。

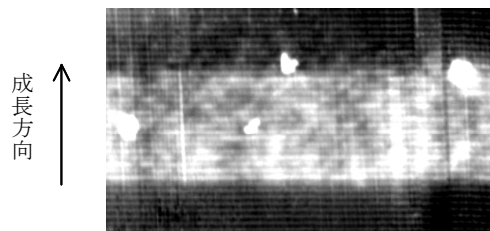


図1 InGaAs/InP 量子井戸の断面 STM 像

走査範囲: $35\text{nm} \times 20\text{nm}$ 。STM 像の明るい部分が井戸層であり、縞状の明暗構造の周期は格子定数に対応する。

2) GaAs(001)面上 InGaAs 量子ドットの量子サイズ効果と合金化

STM/走査トンネル分光を用いて、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 量子ドットの形状、サイズとギャップエネルギーの関係を探る研究を実施した。量子サイズ効果によりドット高さの減少に対してギャップエネ

ルギーは増加するが、格子整合系($x \sim 0.46$)に比べてドット内部の In 組成が増加することがわかった。さらに、InAs 量子ドットの場合には、ドット内部に Ga が取り込まれて InGaAs が形成されていることが明らかになった。これらの結果は、断面TEM、STMによる構造に関する最近の報告と一致する。

2.3 金属ナノ粒子の作製と非線形光学特性の研究

1) 金クラスターの作製とその構造評価

表面保護した金クラスターの調製条件(反応場の温度、試薬のモル比、反応時間)を変化させることにより、2nm 以下の金ナノ粒子を大量に作製する条件を見出した。図2のTEM像に示されるように、金ナノ粒子が生成されている。混在する粒径の大きな粒子を取り除くために、高速液体クロマトグラフィーなどによる分離・選別を試みている。金属ナノ粒子の材料化を行うための第1段階として、金ナノ粒子とシリカとの液相における自発複合化とその自然乾燥および超臨界乾燥法による複合乾燥体の作製に成功した。平均粒径 2.5nm の金クラスターのトルエン溶液に、TMOS(テトラメトキシ珪酸)由来のシリカウエットゲルを浸漬することにより、溶液中の金クラスターがシリカ表面に吸着して複合体が形成された。この複合体を超臨界状態の二酸化炭素を用いて乾燥し、きわめて多孔性の高い複合乾燥体ゲルが得られた(密度約 0.2g/cc)。

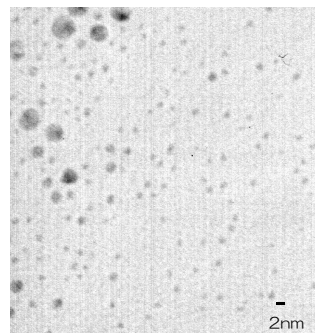


図2 金ナノクラスターのTEM像
直径が1.5nm(原子数100個程度)程度のナノ粒子が多数生成している。

2) 金属ナノ粒子/絶縁体複合材料の非線形光学特性

SiO₂ キャップ層で覆われた金ナノ粒子を作製し、線形および非線形光学応答に対するナノ粒子間相互作用の効果を調べた。キャップ層の厚さが減少することにより、ナノ粒子間の双極子相互作用が増加して表面プラズモン共鳴エネルギーがレッドシフトすることがわかった。非線形感受率の虚部 $\text{Im} \chi^{(3)}$ は厚さの減少とともに増加するが、その依存性を明らかにすることが今後の課題である。

2.4 ヘテロ構造の理論的研究

1) 希土類・半導体化合物の電子状態の理論解析

LCAO法を用いて、半導体中の希土類不純物の電子状態密度を理論的に計算する研究を行った。希土類原子のf軌道と最隣接原子間のsp軌道との軌道混成によって4f準位の変化(結晶場分裂)が生じることがわかった。興味ある結果として、f軌道の中で特に混成の大きな軌道が存在することを見出した。スピン軌道相互作用の考慮とパラメーターの最適化により、光学スペクトル結果と比較することが今後の課題である。また、半導体の特徴を考慮したモデル(Weaire-Thorpe model)を用いて局所的攪乱の大きな不純物電子状態の計算を行った。今後LCAO法との比較検討を行う。

2) ヘテロ界面の電子状態と電流特性の理論解析

久保公式を用いて金属/半金属/金属接合の電流特性に対する計算解析を行った。金属が

強磁性体の場合、磁気抵抗効果が現れ、半金属—半導体転移の境界でその効果が増大することがわかった。また、接合界面に局在スピンの存在し、伝道電子と相互作用する場合の磁気抵抗効果を調べた。局在スピンの量子性を取り入れると、古典論の場合に比べて磁気抵抗効果が10～20%ほど減少することが明らかになった。

3) 量子ドット系の電子状態とトンネル伝導の理論解析

量子ドット内のエネルギー準位の離散性を取り入れてトンネル伝導の電流—電圧特性を調べ、クーロンブロッケードとエネルギー準位の離散性の効果を明らかにした。また、リード線、ドットの両者が強磁性体である系では、不均一なエネルギー準位が存在する場合、電流による磁化反転が可能となることを示した。

3. 研究実施体制

(1) 中村グループ

① グループ長:中村新男 (名古屋大学理工科学総合研究センター・教授)

② 研究項目:

半金属／半導体ヘテロ構造の作製と評価

半金属／半導体ヘテロ構造の磁気伝導特性、光磁気機能

走査プローブ顕微鏡による半導体ヘテロ構造の形態と電子状態の評価

金属ナノ粒子の非線形光学特性

量子ドットの高次機能制御

(2) 竹田グループ

① グループ長:竹田美和 (名古屋大学大学院工学研究科・教授)

② 研究項目:

半金属／半導体ヘテロ構造の作製と評価

半金属／半導体ヘテロ構造の作製

新成長装置と半金属／半導体ヘテロ構造の作製

新原料の開発と精製法の確立

(3) 井上グループ

① グループ長:井上順一郎 (名古屋大学大学院工学研究科・教授)

② 研究項目:

理論解析

(4) 村上グループ

① グループ長:村上純 (名古屋工業技術研究所・部長)

② 研究項目:

金属ナノ粒子の作製

金属ナノ粒子の作製と評価

金属ナノ粒子の作製と質量分析評価

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Y. Fujiwara, T. Koide, and Y. Takeda : “Luminescence properties of Er,O-codoped GaP grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 81, pp. 153-156 (2001).
- Y. Morinaga, T. Edahiro, N. Fujimura, T. Ito, T. Koide, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “Magnetic properties of Er and Er,O-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Physica E*, Vol. 10 (1-3), pp. 391-394 (2001).
- J. Yoshikawa, C. Urakawa, H. Ohta, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “ESR study of GaAs: Er codoped with oxygen grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Physica E*, Vol. 10 (1-3), pp. 395-398 (2001).
- H. Ohta, C. Urakawa, Y. Nakashima, J. Yoshikawa, T. Koide, T. Kawamoto, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “Codoping effects of O₂ into Er-doped InP epitaxial layers grown by OMVPE”, *Physica E*, Vol. 10 (1-3), pp. 399-402 (2001).
- T. Koide, Y. Isogai, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “OMVPE growth and properties of Dy-doped III-V semiconductors”, *Physica E*, Vol. 10 (1-3), pp. 406-410 (2001).
- Y. Fujiwara, T. Koide, S. Jinno, Y. Isogai and Y. Takeda: “Luminescence properties of Dy-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Physica B*, Vol. 308-310, pp. 796-799 (2001).
- A. Koizumi, N. Watanabe, T. Koide, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “Luminescence properties of Er, O-codoped GaAs/GaInP double heterostructures grown by organometallic vapor phase epitaxy”, *Physica B*, Vol. 308-310, pp. 891-894 (2001).
- T. Yamauchi, Y. Ohyama, Y. Matsuba, M. Taguchi and A. Nakamura: “Observation of quantum size and alloying effects of single In_xGa_{1-x}As quantum dots on GaAs(001) by scanning tunneling spectroscopy”, *Applied Physics Letters* Vol.79, pp. 2465-2467 (2001).
- J. Kossut, I. Yamakawa, A. Nakamura, G. Cywiski, K. Fronc, M. Czezott, J. Wrobel, F. Kyrychenko, T. Wojtowicz, S. Takeyama: “Cathodoluminescence study of diluted magnetic semiconductor quantum well/micromagnet hybrid structures”, *Applied Physics Letters* Vol.79, pp. 21789-1791 (2001).
- 山川市朗、塩沢 学、涌井義一、田名瀬勝也、濱中 泰、中村新男、大賀 涼、藤原康文、竹田美和: “InGaAs/InP 多重量子井戸の構造と光励起キャリアダイナミクス”, *Technical Report of IEICE*, ED2001-229, SDM2001-232, pp. 35-40(2002)
- A. Brataas, M. Hirano, J. Inoue, Yu. V. Nazarov and G. E. W. Bauer: “Spin accumulation in a quantum cluster resolved in tunnel junctions”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 pp. 2329-2335 (2001).
- J. Inoue, N. Nishimura and H. Itoh, “Influence on tunnel magnetoresistance of spin

configurations localized within insulators”, Phys. Rev. Vol. B65 p. 104433-1~6 (2002)

- Y. Tai, M. Watanabe, K. Kaneko, S. Tanemura, T. Miki, J. Murakami and K. Tajiri, “Preparation of Gold Cluster / Silica Nanocomposite Aerogel via Spontaneous Wet-gel Formation”, Adv. Mater. Vol. 13, pp. 1611-1614 (2001).
- 渡邊政夫, 多井豊, 田尻耕治, 三木健, 金子賢治, 種村栄, “液相法による Au クラスター作製及びシリカエアロゲルへの担持”, 超微粒子とクラスター懇談会第 5 回研究会論文集, pp. 59-62 (2001).
- M. Watanabe, S. Tanemura, Y. Tai and K. Tajiri, “Formation of Au cluster/silica nanocomposite gels”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., vol. 27, pp.155-158 (2002).

国際会議論文

- Y. Fujiwara, T. Koide, S. Jinno, Y. Isogai and Y. Takeda: “Luminescence properties of Dy-doped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy”, 21st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-21), PA122, Giessen, Germany, July 16-20 (2001).
- A. Koizumi, N. Watanabe, K. Inoue, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “Luminescence properties of Er,O-codoped GaAs/GaInP double heterostructures grown by organometallic vapor phase epitaxy”, 21st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-21), PA123, Giessen, Germany, July 16-20 (2001).
- P.G. Eliseev, S.V. Gastev, A. Koizumi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: “1.54- μ m spontaneous and stimulated emission of Er-2O centers in GaAs: Eexperiments and modeling”, International. SPIE Symposium “Photonics West,” San Jose, USA, #4645-07, January 23-24 (2002).
- H. Itoh, N. Nishimura and J. Inoue (Nagoya University): “A theory of tunnel magnetoresistance through a magnetic grain boundary”, MML’01, Aachen, Germany, June 24-29 2001.
- J. Inoue (Nagoya University): “Electronic state and ferromagnetism of diluted magnetic semiconductors”, International Workshop on Ferromagnet-Semiconductor Nanostructures, Regensburg, Germany, July 23-27 2001.
- Y Tai (AIST), M Watanabe (NIT), K. Kaneko (Kyushu Univ.), S. Tanemura (NIT), T. Miki, and K. Tajiri (AIST), “Preparation of Gold cluster/ Silica Nanocomposite Aerogel via Spontaneous Composite Wet-gel Formation” Nagoya RCMS Symposium -Nanomaterials and Technology-, Nagoya Univ., Nagoya, Oct.18 (2001).

解説

- 「超高真空トンネルで接続された半金属／半導体ヘテロ構造成長装置と走査プローブ顕微鏡」 中村新男、竹田美和 名古屋大学 VBL News, No. 11, p. 4 (2001).

(2) 特許出願

なし